

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/002511

International filing date: 10 March 2005 (10.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: EP
Number: 04007627.5
Filing date: 30 March 2004 (30.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 21 March 2005 (21.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



**Europäisches
Patentamt**

**European
Patent Office**

**Office européen
des brevets**

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

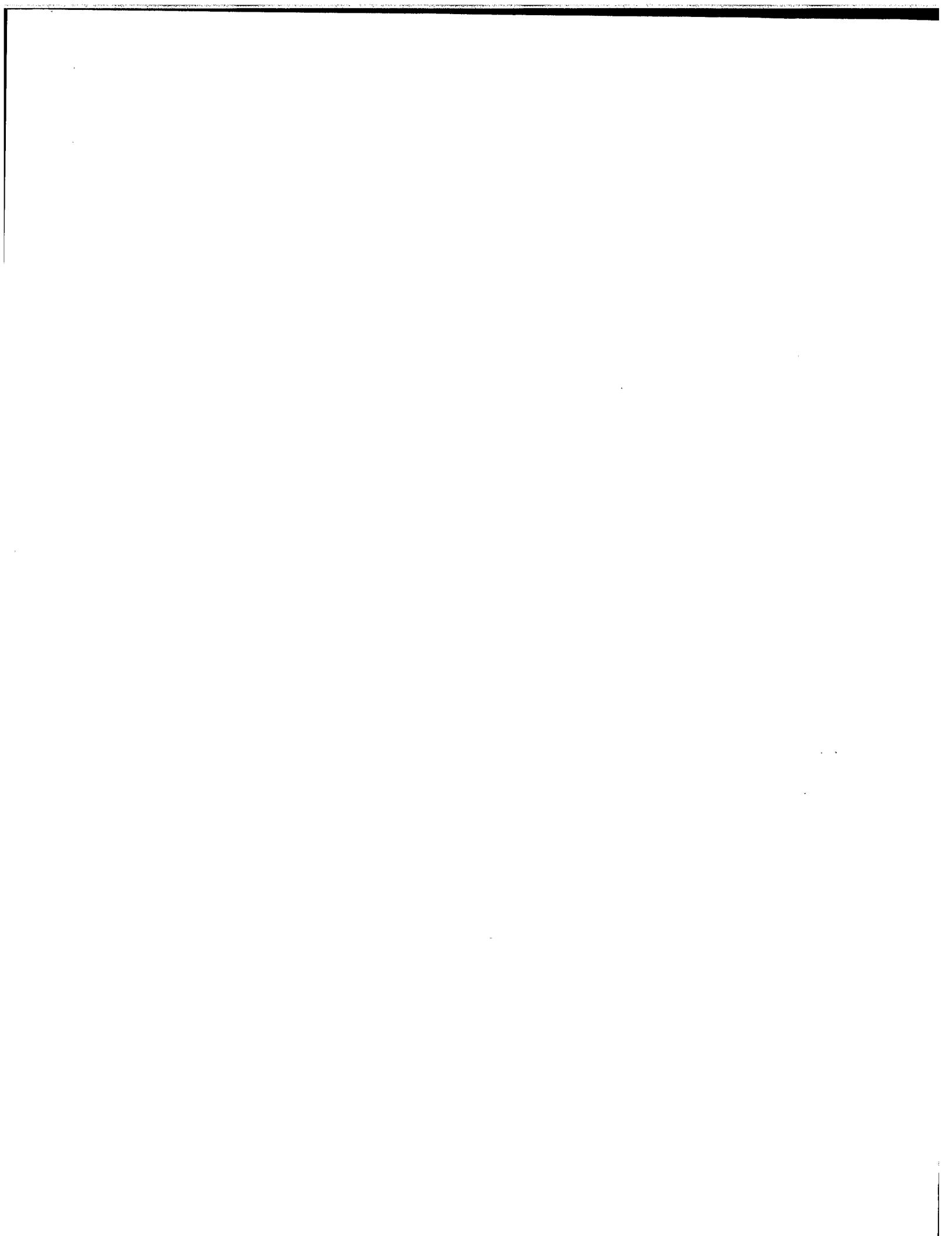
Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

04007627.5

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office
Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk





Anmeldung Nr:
Application no.: 04007627.5
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 30.03.04
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

MERCK PATENT GmbH
Frankfurter Strasse 250
64293 Darmstadt
ALLEMAGNE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se referer à la description.)

Wässrige Lösung zur Entfernung von Post-Etch-Residue

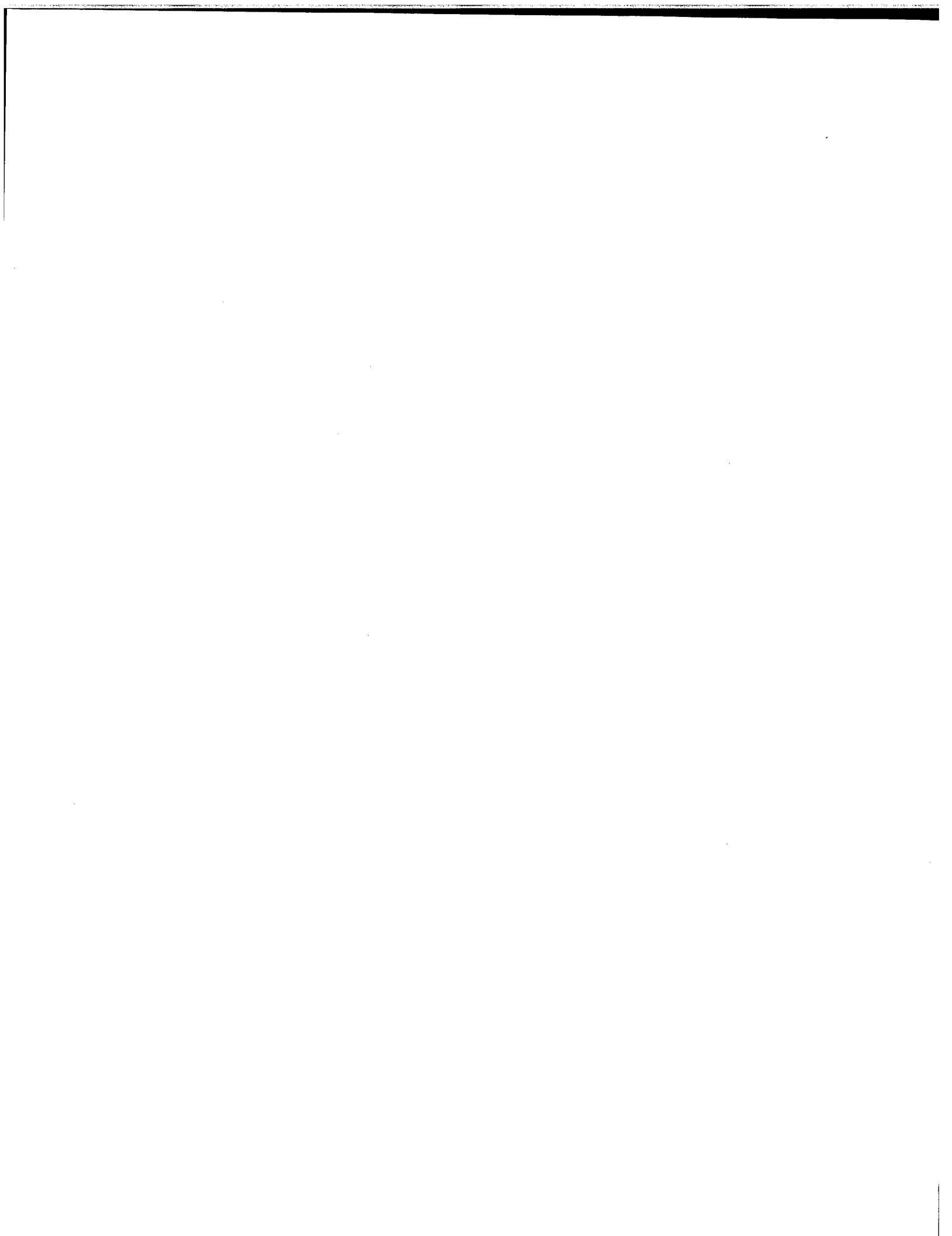
In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

H01L21/00

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL
PL PT RO SE SI SK TR LI



**Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung**

64271 Darmstadt

**Wässrige Lösung zur Entfernung von
Post-Etch-Residue**

- 1 -

Wässrige Lösung zur Entfernung von Post-Etch-Residue

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue Lösung zur Entfernung von Post-Etch-Residue mit verbesserten Eigenschaften und deren Verwendung in der Halbleiterherstellung.

5

Stand der Technik:

BEOL Metallisierung (Leiterbahnen) auf Halbleiterbauteilen besteht im wesentlichen aus einer aufgesputterten Alu/Kupfer-Schicht mit einem Kupferanteil von 10 < 0,5 %. Als Di-elektrikum dient eine SiO₂-Schicht zwischen den einzelnen Metall-Lagen, die in der Senkrechten durch Via-studs (Wolfram) verbunden sind. Die Strukturen (Leiterbahnen und Vias) werden mittels Reactive-Iron-Etch- Prozess erzeugt.

15

Prozessablauf:

20

1. Positiv Fotoresist aufspinnen
2. Entwickeln der Strukturen
3. REACTIVE-IRON-ETCH-Ätzen
4. Fotolack Plasma-Stripp
5. Post Etch Residue Removal (PER)

25

Während des Schritts 4. entstehen sogenannte PER, vorzüglich an den Seitenwänden der Alu-Leiterbahnen. Diese müssen vor dem Nachfolgeschritt vollständig entfernt werden. Beim Via-Ätzen wird das Dielektrikum geätzt. Auch hier bilden sich PER.

30

Die Entfernung der PER erfolgt mittels Nassreinigungsverfahren. Zum Einsatz kommen hier organische Lösungen, die Komplexbildner und Wasser enthalten. Das am häufigsten benutzte Produkt EKC 265 enthält die Komponenten Hydroxylamin, Monoethanolamin, Katechol und Wasser.

35

Des weiteren werden auch anorganische Lösungen für den PER-Removal Prozess eingesetzt. Die Zusammensetzungen basieren auf einer verdünnten Lösung von Schwefelsäure mit einem Zusatz von Wasserstoffperoxid. Geringe

- 2 -

Mengen von Fluoridverbindungen z.B. HF beschleunigen den Ätzprozess, so dass diese Mischungen beim Single Wafer Prozess bevorzugt auf Spinettern eingesetzt werden.

- 5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Lösungen mit verringerten Ätzraten auf Al-/Cu-Metallisierungen zur Verfügung zu stellen, die einen verbesserten Reinigungseffekt im Hinblick auf Post-Etch-Residues aufweisen.

Erfindung:

- 10 Bei der Anwendung von wässrigen, anorganischen Lösungen wie beispielsweise DSP bzw. DSP+, wo ein leichtes Unterätzen der Al-/Cu-metallisierung bewusst zur Entfernung der PER ausgenutzt wird (Lift-off), besteht die Gefahr, dass durch ein Überätzen die Metallstrukturen angegriffen werden können. Das kann bis zur Lochkorrosion führen. Aus diesem Grund müssen a) die Einwirkzeiten sehr kurz gehalten werden (ca 1 bis wenige Minuten). B) Zum anderen benötigt der Reinigungsprozess ein Minimum an Einwirkzeit, um die PER vollständig zu entfernen bzw. aufzulösen.

20 Dieses enge Prozessfenster zwischen Anätzung und vollständiger Reinigungswirkung wird oft nur erreicht, wenn der vorausgegangene REACTIVE-IRON-ETCH-Ätzprozess entsprechend optimiert wurde. Besondere Schwierigkeiten gibt es bei der via-Reinigung, da hier ein Unterätzen des Dielektriums SiO₂ nicht möglich ist.

- 25 Eine Verbesserung wurde mit einer Zusammensetzung erreicht, die eine äußerst geringe Ätzrate auf Alu/Cu Metallisierung ausübt und daher Einwirkzeiten von bis zu 30 min ermöglicht bei einer Temperatur von 50 bis 70 °C, vorzugsweise 60 °C, siehe Graphik Bild 4. Die Lösung kann sowohl auf Spraytools als auch auf Tankanlagen erfolgreich eingesetzt werden, siehe REM-Bilder 1 bis 3. Durch Zusatz von Additiven wie Tensid und NMP konnte die Reinigungswirkung deutlich verbessert werden. Der eingesetzte Korrosionsinhibitor reduziert zum einen die Ätzrate auf Wolfram und auch von Alu/Cu, siehe Graphik Bild 4 und 5.

Zusammensetzung:

- 35 Wässrige Lösung

- 3 -

- Citronensäure 0,1 bis 30 %
- Wasserstoffperoxid 0,1 bis 10 %
- 5 • N-Methyl-pyrrolidon NMP 0,1 bis 10 %
- Corrosionsinhibitor 1 ppm bis 1%
- Netzmittel 1 ppm bis 1 %

10 Als besonders günstig hat sich folgende Komposition herausgestellt:

- Citronensäure 5 (+/- 2) %
- Wasserstoffperoxid 2 (+/- 0,5) %
- 15 • N-Methyl-pyrrolidon NMP 1 (+/- 0,5 %)
- Corrosionsinhibitor 100 bis 1000 ppm
- Netzmittel 100 bis 1000 ppm

20 Besonders bei der schwierigen Via-Reinigung hat sich die o.g. Mischung als sehr effektiv erwiesen, siehe Bild 2.

25

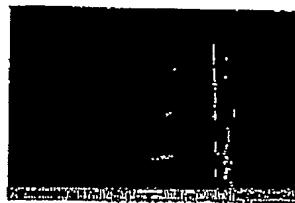
30

35

- 4 -

Referenz, Vias vor PER Reinigung
Bild 1

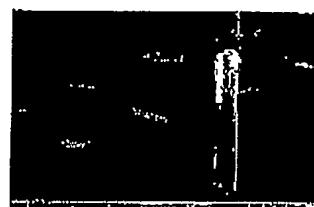
5



10

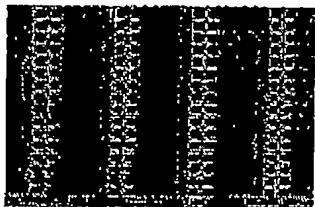
Tankanlage, Vias nach 5 min Reinigung
Bild 2

15



20

Spraytool (Semitool SAT), Vias nach 20 min Reinigung
Bild 3



25

30

35

- 5 -

Bild 4:

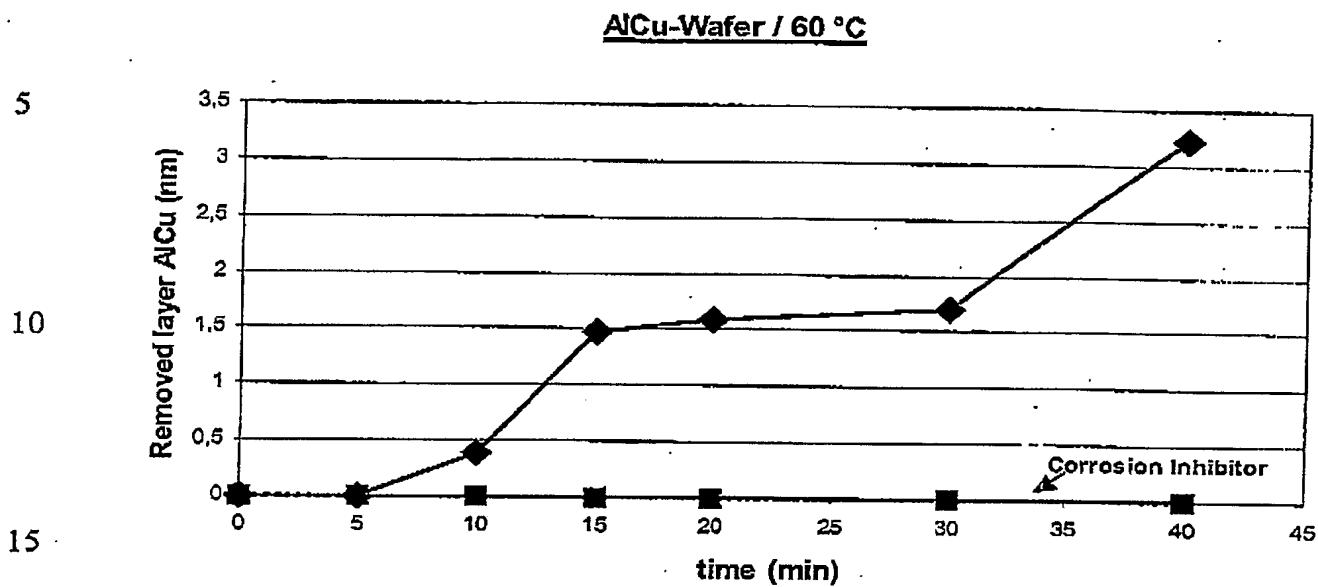
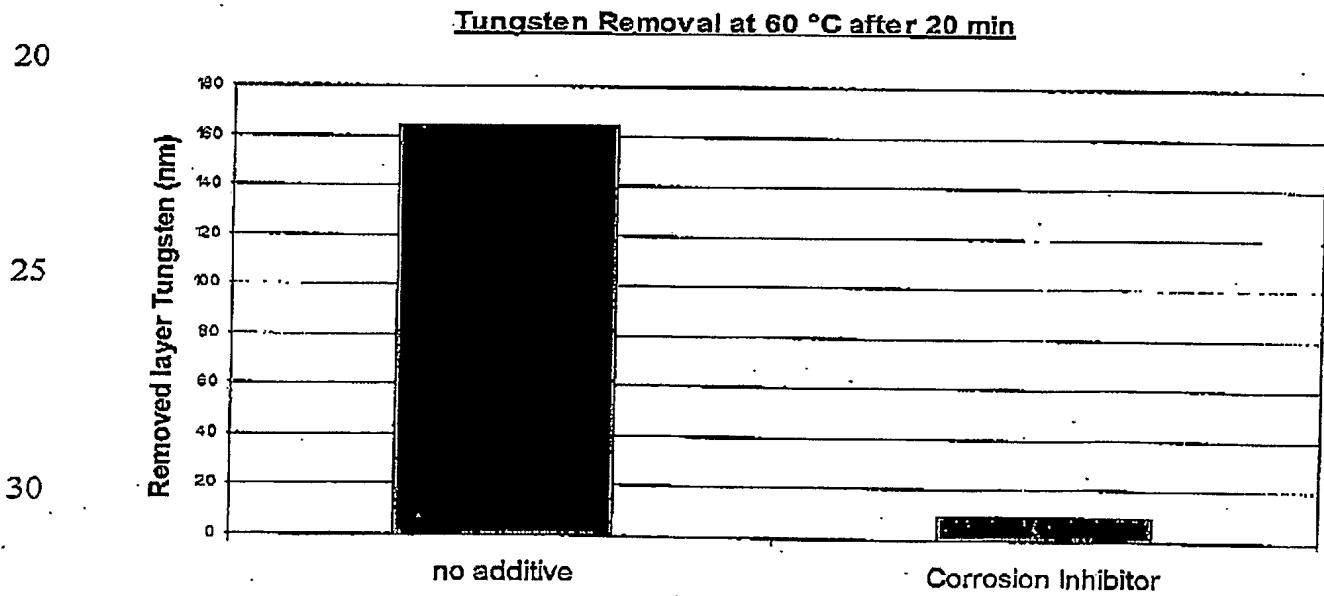


Bild 5



35

- 6 -

PATENTANSPRÜCHE

1. Wässrige Lösung zur Post-Etch-Residue-Entfernung mit verringelter Ätzrate auf Al/Cu-Metallisierungen, enthaltend Citronensäure, Wasserstoffperoxid, N-Methyl-pyrrolidon (NMP), sowie gegebenenfalls Additive.
2. Lösung gemäß Anspruch 1, enthaltend Citronensäure in einer Menge von 0,1 bis 30 %, Wasserstoffperoxid in einer Menge von 0,1 bis 10 % und N-Methyl-pyrrolidon in einer Menge von 0,1 bis 10 %.
3. Lösung gemäß der Ansprüche 1 – 2 , enthaltend einen Korrosionsinhibitor in einer Menge von 1 ppm bis 1%, sowie ein Netzmittel in einer Menge von 1 ppm bis 1 %.
4. Verwendung einer Lösung gemäß der Ansprüche 1 – 3 zur Herstellung von Halbleitern auf Spraytools oder Tankanlagen.

5

10

15

20

25

30

35

- 7 -

Z U S A M M E N F A S S U N G

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue Lösung zur Entfernung von Post-Etch-Residue mit verbesserten Eigenschaften im Hinblick auf Ätzraten sowie
5 deren Verwendung in der Halbleiterherstellung.

10

15

20

25

30

35